

Coordenadora/Autora:
REGINA DO CARMO PESTANA DE O. BRANCO

Química Forense
Sob Olhares Eletrônicos

Autores:

Anamaria Dias Pereira Alexiou
Dalva L. A. Faria
Henrique Eisi Toma
Jorge Eduardo de Souza Sarkis
Luiz Walter Carvalho de Souza
Marcio de O. Branco Vera Lucia Ribeiro Salvador

Millennium
2006

340.6
Q6f



SUMÁRIO

Apresentação	V
Introdução	IX
Nota do Editor	XVII

Capítulo I Cromatografia Gasosa

1. Introdução a Cromatografia em Fase Gasosa	1
2. Histórico	2
3. Componentes do Cromatográfico a Gás	2
3.1 Suprimento de gás	3
3-2 Constituição do Sistema Cromatográfico	3
3.2.1 Sistema de Injeção de Amostra	3
3.2.2 Forno	4
3.2.3 Coluna Cromatográfica	4
3.2.4 Sistema de Detecção	4
3.3 Sistema de Aquisição de Dados	4
3.3.1 Registradores	4
3.3.2 Integradores	4
3.3.3 Computadores	4
4. Os Princípios Básicos da Separação Cromatográfica	5
4.1 Limitações a sua Aplicação	5
4.2 O Processo de Separação	5
4.2.1 Classificação do Processo de Separação	7
4.2.1.1 Cromatografia de Adsorção	7
4.2.1.2 Cromatografia de Partição	7
4.3 Fator de Retenção (K)	8
4.4 Número de Pratos Teóricos (N)	9
4.5 Resolução (R)	9
4.6 Desempenho da Coluna	10
4.6.1 Eficiência	10
4.6.2 Seletividade	10
4.7 Eficiência de um Prato Teórico (H) em Função da Velocidade da Fase Móvel (V)	10
4.8 Equação de Van Deemter	11
5. Instrumentação	12
5.1 Suprimento e Controle de Gás	12
5.2 Sistema de Injeção	15

340.6
Q6f



5.2.1 Sistema de Injeção Manual	15
5.2.2 Injetores	16
5.3 O Forno	18
5.4 As Colunas Cromatográficas	18
5.4.1 Fase Estacionária Empregada em Cromatografia Gasosa	20
5.4.2 Uso da Coluna	21
5.4.3 Separação dos Componentes e Desempenho da Coluna	21
5.4.3.1 Seleção da Coluna	21
5.4.3.2 Influência da Temperatura	21
5.5 Detectores	22
5.5.1 Detector de Condutividade Térmica (TCD)	22
5.5.2 Detector de Ionização de Chama (FID)	23
5.5.3 Detector de Captura de Elétrons (ECD)	24
5.5.4 Detector de Espectrômetro de Massa (MS)	25
6. Problemas de Rotina mais Comuns	27
6.1 Linha Básica sem Sinais	27
6.2 Deslocamento ou Ruído na Linha Básica	27
6.3 Deslocamento da Linha Base	27
6.4 Aparecimento de Pico do Solvente com Desaparecimento de Outros	27
7. Sistema de Aquisições de Dados	28
8. As Amostras	28
8.1 Extração da Amostra	30
8.1.1 Extração Líquido-Líquido	31
8.1.2 Extração em fase sólida	31
8.1.3 Extração por Soxhlet	31
8.1.4 Extração em Microondas	32
9. Noções de Sistema de Qualidade	32
9.1 Determinação Quantitativa	35
9.2 Padrão Externo	35
9.3 Padrão Interno	35
10. Aplicações na Criminalística	36
10.1 Métodos de Análise	36
10.1.1 Análises de Solventes com Detector (FID)	36
10.1.2 Análises de Água em Solventes com Detector (TCD)	37
10.1.3 Drogas dos Grupos: Anfetaminas, Metanfetaminas, Xantina, Anestésico e Alcalóide	37
10.1.4 Determinação da Benzilecgonina e Cocaína em Urina	38
10.1.5 Compostos Halogenados	38
10.1.6 Determinação de Álcool e Ésteres em Bebida Alcoólica (Cerveja)	39
10.1.7 Determinação de Álcool no Sangue (Plasma)	39



11. Algumas Modificações dos Métodos e Resultado de sua Alteração	40
12. Referências Bibliográficas	42
13. Manuais Técnicos	42

Capítulo II

Espectrometria de Massas

1. Histórico	43
2. Espectrometria de Massas em Ciências Forenses	47
2.1 Espectrometria de Massas Inorgânica – Conceitos Fundamentais	48
3. Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Indutivamente Ativado	50
4. ICP-MS - O Equipamento	51
5. Analisador de Massas	53
6. Interferências	56
7. Interferências Espectroscópicas	56
8. Interferências não Espectroscópicas	58
9. Métodos de Análise	59
10. Aplicações Forenses	60
11. Técnica de Espectrometria de Massas com Isótopos Estáveis (IRMS)	62
12. Métodos de Análise	64
13. Interferências	65
14. Aplicações Forenses	66
15. Referências Bibliográficas	66

Capítulo III

Fluorescência de Raios X

1. Introdução	73
2. Fluorescência de Raios X	74
2.1 Aplicações	75
3. Fundamentos da Técnica de Fluorescência de Raios X	76
3.1 Natureza dos Raios X	76
3.1.1 Histórico	76
3.2 Definições	80
3.2.1 Radiação	80
3.2.2 Dualidade	80
3.2.3 Raios X	80
3.3 Propriedades dos Raios X	81

340.6
Q6f



3.4 Classificação dos Raios X	82
3.5 Unidades de Medida de Raios X	82
3.5.1 Frequência	82
3.5.2 Comprimento de Onda	82
3.5.3 Energia	83
3.5.4 Intensidade	83
3.6 Emissão do Espectro de Raios X	83
3.6.1 Espectro Continue	83
3.6.2 Espectro de Linhas Características de Raios X	86
3.7 Potenciais de Excitação	90
4. Propriedades dos Raios X	91
4.1 Absorção	91
4.1.1 Coeficiente de Absorção Linear	91
4.1.2 Coeficiente de Absorção de Massa	92
4.1.3 Barreira de Absorção - Absorção Edge	93
4.2 Espalhamento	94
4.2.1 Espalhamento Coerente	94
4.2.2 Espalhamento Incoerente	94
4.3 Efeito Auger	95
4.4 Rendimento de Fluorescência	96
5. Equipamentos	96
5.1 Tubos de Raios X	96
5.2 Colimadores	98
5.3 Cristal Analisador	99
5.3.1 Princípios da Difração de Raios X	99
5.4 Detectores de Raios X	101
5.5 Amplificadores	103
5.6 Analisador de Altura de Pulso – PHA	103
6. Preparação de Amostras	103
6.1 Amostras Sólidas ou Metálicas	105
6.1.1 Amostras que Apresentam Segregação	106
6.1.2 Amostras que não Podem Ser Pulverizadas	106
6.2 Amostras na Forma de Pó	107
6.2.1 Amostras com Grãos Grosseiros	107
6.2.2 Amostra que Contem Umidade	107
6.2.3 Amostras Difíceis de Serem Prensadas	107
6.2.4 Amostras com Fases Mineralógicas Diferentes	107
6.3 Amostras Líquidas	107
6.3.1 Amostra Líquida Analisada Diretamente	107
6.3.2 Amostra Líquida com Pré-Concentração Química	108
6.3.3 Método de Adsorção de Amostra Líquida em Papel de Filtro (filme-fino)	108



7. Fatores de Erro na Preparação de Amostras	109
7.1 Preparação de Amostra para Análises Qualitativas	109
7.2 Preparação de Amostra para Análises Quantitativas	109
7.2.1 Método da Perola de Vidro	110
7.2.2 Métodos de Pré-Concentração	110
7.2.3 Método da Adsorção em Papel de Filtro	111
8. Aplicação da Fluorescência de Raios X na Área de Criminalística	111
9. Alguns Trabalhos Recentes Publicados na Área de Criminalística	112
10. Bibliografia	114

Capítulo IV

Espectroscopia Eletrônica: Fundamentos e Aplicações

Resumo	115
1. Cores e Radiação Eletromagnética	116
2. Interação da Luz com a Matéria	120
3. Espectros	123
4. Transições Eletrônicas	125
5. Simetria	127
6. Regras de Seleção	132
7. Estados Atômicos	133
8. Natureza das Transições Eletrônicas nos Compostos	139
9. Transições de Campo Ligante	141
10. Transições de Orbitais Moleculares - Compostos Orgânicos	145
11. Transições de Transferência de Carga	151
12. Estados Excitados - Espectroscopia de Luminescência	155
13. Transições Intervalência	158
14. Instrumentação	163
15. Aquisição e Análise de Dados	166
16. Considerações Finais	171

Capítulo V

Espectroscopia Vibracional

1. Introdução	173
2. Espectroscopia Vibracional: Espectroscopia de Absorção no Infravermelho e Espectroscopia Raman	175
2.1 Espectroscopia Vibracional: o que é	175
2.1.1 Matéria e Radiação Eletromagnética	177
2.1.2 Espectroscopia Vibracional	180

340.6
Q6f



2.2 Diferenças entre as Duas Técnicas	186
3. Aspectos Operacionais: Equipamentos e Acessórios	190
3.1 Equipamentos	192
3.2 Acessórios	197
3.2.1 ATR (<i>Attenuated Total Reflection</i>)	197
3.2.2 DRIFTS (<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>)	198
3.2.3 Célula de Diamante ou Safira	199
3.2.4 Microscópio	200
3.3 Técnicas de Amostragem	203
3.3.1 KBr	204
3.3.2 Dispersão	205
3.3.3 Solução	206
3.3.4 ATR	207
3.3.5 DRIFTS	207
3.3.6 Microscopia	208
3.4 Coleta de Vestígios	209
3.5 Interpretação de Espectros	209
3.6 Limitações das Técnicas	210
4. Aplicações de Espectroscopia Vibracional na Área Forense	210
4.1 Fibras	216
4.2 Documentoscopia	217
4.3 Drogas	218
4.4 Tintas de Automóveis	218
4.5 Espectroscopia Raman	219
Conclusões	224
Apêndice - Alguns Aspectos Teóricos da Espectroscopia Vibracional	225

Capítulo VI

Tintas, Pigmentos e Corantes

Pigmentos para as Tintas Industriais	239
1.1 Pigmentos Pretos - PBk-6,7	239
1.2 Pigmento Branco - PW-6	240
1.3 Pigmento Metálico - PM-1	240
2. As Tintas Industriais	242
3. Cronologia de Utilização das Tintas Automotivas	244
4. Confronto de Tintas Automotivas	248
5. Análises de Confrontos de Materiais Diversos	256
5.1 Interferências do Substrato	256
5.2 Interferências Decorrentes de Fatores Diversos	258

340.6
Q6f



Capítulo VII
Pesquisa na Área de Química Forense
O Residuográfico Azul

Histórico	269
Resultados obtidos através de análises espectroscópicas	272
2.1 Espectroscopia Raman	272
2.1.1 Resultados da Espectroscopia Raman	274
2.1.2 Conclusões Obtidas Através da Espectroscopia Raman	276
2.2 Espectroscopia Eletrônica	276
2.2.1 Conclusões Obtidas Através da Espectroscopia Eletrônica	278
2.3 Espectroscopia pela Técnica de Fluorescência de raios X	278
2.3.1 Amostra em branco	278
2.3.2 Amostra 2 - Constituída pela mancha bicolor	281
2.3.2.1 Amostra da região intermediária entre os pigmentos – pigmento rosa + azul	283
2.3.2.2 Amostra da região azul da mancha bicolor	284
2.3.2.3 Sobreposição dos espectros obtidos da mancha bicolor, para comparação dos elementos presentes	286
2.3.3 Análise da amostra 3 - Constituída por mancha de formato circular, de cor azul	286
2.3.3.1 Conclusões Obtidas Através da Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X	292
3- Discussão de Resultados	292
4. Conclusões	293

